

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/084016 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **D06M 23/10**,  
11/79, 11/45, 15/00

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/02013**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Februar 2002 (26.02.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
101 18 346.1 12. April 2001 (12.04.2001) **DE**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]**; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OLES, Markus [DE/DE]**; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE). **NUN, Edwin [DE/DE]**; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH**; Intellectual Property Management, Patente-Marken, 45764 Marl (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **FLAT TEXTILE STRUCTURES WITH SELF-CLEANING AND WATER-REPELLENT SURFACES**

(54) Bezeichnung: **TEXTILE FLÄCHENGEBILDE MIT SELBSTREINIGENDER UND WASSERABWEISENDER OBERFLÄCHE**

(57) Abstract: The invention relates to flat textile structures with self-cleaning and water-repellent surfaces that are composed of A) at least one synthetic and/or natural textile base material and B) one artificial, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions from particles that are firmly linked with the base material A without glues, resins or lacquers. The flat textile structures are obtained by treating the base material A with at least one solvent that contains the particles in an undissolved state, and removing the solvent, whereby at least a part of the particles are firmly linked with the surface of the base material A.

(57) Zusammenfassung: Textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus A) mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial und B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Basismaterial A fest verbunden sind, erhalten durch Behandlung des Basismaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Basismaterials A fest verbunden werden.

WO 02/084016 A1

BEST AVAILABLE COPY

### Textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche.

5

Es ist bekannt, dass zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche die Oberfläche neben einer sehr hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen muss. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die  
10 Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US-P 3,354,022).

Stand der Technik ist gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von  $> 1$  und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der  
15 Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben wachsartigen Material gebildete Oberfläche der Pflanze weist Erhebungen auf, die einige  $\mu\text{m}$  voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit diesen Spitzen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben.

20

CH-PS-268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosiliziumverbindungen auf der Oberfläche fixiert (Beispiele 1 bis 6).

25

EP 0 909 747 lehrt ein Verfahren zur Erzeugung einer selbstreinigenden Oberfläche. Die Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200  $\mu\text{m}$  auf. Hergestellt wird eine derartige Oberfläche durch Aufbringen einer Dispersion von Pulverpartikeln und einem inerten Material in einer Siloxan-Lösung und anschließendem Aushärten. Die  
30 strukturbildenden Partikel werden also durch ein Hilfsmedium am Substrat fixiert.

WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von

Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200  $\mu\text{m}$  und eine Höhe der Erhebung im Bereich 0,1 bis 100  $\mu\text{m}$ . Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobiertem Material bestehen. Ein Lösen der Teilchen aus der Trägermatrix muss verhindert werden.

Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. Eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im  $\mu\text{m}$ -Bereich bis nm-Bereich zu strukturieren. US PS 5,599,489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann. Ein anderes Verfahren beschreibt H. Saito et al. in "Service Coatings International", 4, 1997, S.168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung dargestellt wurde.

Das Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der Waal's Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotuspflanze mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen. WO 00/58410 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von hydrophoben Alkoholen, wie Nonacosan-10-ol oder Alkandiolen, wie Nonacosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die mangelhafte Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen, da Detergenzien zur Auflösung der Struktur führen.

Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen sind ebenfalls bekannt. Neben der detailgetreuen Abformung dieser Strukturen durch eine Masterstruktur im Spritzguss oder Prägeverfahren sind auch Verfahren bekannt, die das Aufbringen von Partikeln auf eine Oberfläche nutzen (US 5 599 489).

Gemeinsam ist aber, dass das selbstreinigende Verhalten von Oberflächen durch ein sehr hohes Aspektverhältnis beschrieben wird. Hohe Aspektverhältnisse sind technisch nur sehr schwer realisierbar und besitzen eine geringe mechanische Stabilität.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, textile Flächengebilde zu finden, die sehr gute wasserabweisende und selbstreinigende Oberflächen aufweisen, wobei diese Eigenschaften im täglichen Gebrauch der hergestellten Gegenstände aus diesen textilen Flächengebilden erhalten bleiben müssen und wobei die textilen Flächengebilde durch ein Verfahren, welches ohne großen technischen Aufwand durchzuführen ist, herstellbar sind. Auf das Befestigen von  
10 Partikeln durch Klebstoff und dergleichen sollte im Hinblick auf die Eigenschaften der textilen Flächengebilde im Gebrauch verzichtet werden können. Es bestand auch die Aufgabe, textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche zu finden, die ein hohes Aspektverhältnis der Erhebungen, einen hohen Randwinkel mit Wasser und über ein nicht-prägendes Verfahren in textile Flächengebilde eingebracht werden können.

15 Überraschenderweise wurde gefunden, dass es möglich ist, Partikel mit der Oberfläche von textilen Flächengebilden dauerhaft zu verbinden. Durch Behandlung der textilen Flächengebilde mit Partikeln und Lösemittel konnte die gestellte Aufgabe gelöst werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels sind die Partikeln fest mit den textilen Flächen-  
20 gebilden verbunden, ohne dass das Gewebe zerstört wurde.

Gegenstand der Erfindung sind textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus

A) mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial

25 und

B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Basismaterial A fest verbunden sind,

erhalten durch Behandlung des Basismaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die

30 Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Basismaterials A fest verbunden werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus

A) mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial und

5 B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Basismaterial A fest verbunden sind

sowie deren Verwendung zur Herstellung von textilen Gegenständen.

10 Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche und die daraus hergestellten Textilien durchaus auch mit Wasser mit Detergenzien in Berührung kommen dürfen. Die selbstreinigenden Eigenschaften der Oberflächen gehen dabei nicht verloren. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Detergenzien wieder vollständig ausgewaschen werden und eine hydrophobe Oberfläche  
15 vorliegt.

Das textile Basismaterial A kann durch die verschiedensten gebräuchlichen Polymere gebildet sein, wie z. B. aus Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen oder Polyalkylenterphthalaten,  
20 sowie deren Gemische oder Copolymere.

Als Basismaterial eignen sich auch natürliche Materialien aus Pflanzenteilen ausgewählt aus Baumwolle, Kapok, Flachs, Hanf, Jute, Sisal und Kokos, aus Haarkleidern von Tieren, aus Seide oder mineralischen Ursprung. Mischgewebe aus natürlichen und künstlichen  
25 Materialien sind ebenfalls geeignet.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Basismaterial A wird im Folgenden beispielhaft näher erläutert.

30 Die Herstellung von textiler Fertigware erfolgt in der Regel aus Polymerfäden, die im Spinnverfahren hergestellt wurden.

Aus den Fasern und Garnen werden textile Flächengebilde erzeugt. Hierbei können folgende Verfahren verwandt werden:

5 Weben: Zu diesen Webwaren gehören Gewebe, Teppiche und Bobinets die durch ihrer klassischen Gewebebindung von Kett- u. Schussfäden charakterisiert sind.

Wirken und Stricken: Hierbei entstehen Maschenwaren wie z. B. Pullover.

Klöppeln: Hier entstehen die sogenannten Spitze.

Nadeln: Hier entstehen Filze, Nadelfilz- und Nadelflorteppiche, die zusammen mit den Vliesstoffen zu den Textilverbundstoffen zu rechnen sind.

10

Garn- u. Stückwaren werden im Verlauf ihrer Verarbeitung diversen mechanischen und chemischen Veredlungsprozessen unterworfen, z. B. Kämmen, Beschwerung, Imprägnierung, Krumpffrei- u. Knitterfestausrüstung, Mercerisation, Färben und Bedrucken, Metallisierung, Texturierung usw., die der Verbesserung od. Modifizierung der natürlichen Eigenschaften der Fasern im Hinblick auf die spätere Verwendung dienen sollen. Kriterien, nach denen der Gebrauchswert einer textilen Fertigware durch geeignete Textilprüfungsmethoden beurteilt wird, sind u. a.: Festigkeit gegenüber Zug- und Berstkräften sowie gegen Scheuereinwirkung, Knittererholung in trockenem und nassem Zustand und damit verbunden das Wash-and-Wear-Verhalten, Widerstandsfähigkeit z. B. gegen elektrostatischer Aufladung, Entflammbarkeit oder Regeneinwirkung, Chlor-Retention, Anschmutzverhalten, Luftdurchlässigkeit, Gewebedichte, Filz- u. Krumpffreiheit, Quellfähigkeit, Hydrophilie, Hydrophobie u. Oleophobie, Glanz, Griff, Wasch-, Schweiß- u. Farbechtheit, Resistenz gegen mikrobielle Zerstörung. usw.

20

Polymergewebe / Textilien, also das Basismaterial A im Sinne der Erfindung, können aus verschiedenen Fasern hergestellt werden. Für die meisten Fasern aus thermoplastischen Kunststoffen, wie PET, PA66, PE oder PP, sind die oben genannten Verfahren geeignet. Fasern werden meist mit geschützten Markennamen gehandelt, Beispiele sind Perlon®, Diolen®, Trevira®, Orleon®, aber auch Trivialnamen wie Acrylfasern, Polyesterfasern, Olefinfasern, Aramidfasern usw., sind gebräuchlich.

30

Als Partikel können solche eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus

- Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 0,1 bis 50  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30  $\mu\text{m}$  aufweisen. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu
- 5 Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 – 100  $\mu\text{m}$  zusammenlagern.

Im Allgemeinen sind die Partikel derart an der Oberfläche der Polymerfasern gebunden, dass sie untereinander Abstände von 0 - 10 Partikeldurchmesser aufweisen.

- 10 Überraschenderweise wurde bei den erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde gefunden, dass die Partikel auf dem Basismaterial A nicht sehr eng beieinander liegen müssen. Vielmehr ist es möglich, dass das Basismaterial A nur punktuell mit Partikeln belegt ist und freie Flächen von 2 – 3 Durchmesser der Partikel möglich sind.
- 15 Die Benetzung von Festkörpern lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des Randwinkel an Fasern erfolgt in der Regel nach der Wilhelmy Methode. Dabei wird der Faden von einer Flüssigkeit benetzt und die Kraft, mit der die Faser aufgrund der Oberflächenspannung in die Flüssigkeit gezogen
- 20 wird, gemessen. Je höher der Randwinkel ist, um so schlechter kann die Oberfläche benetzt werden. Das Aspektverhältnis ist definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur der Oberfläche.

- Die erfindungsgemäßen textilen Flächen weisen hohe Randwinkel und ein hohes
- 25 Aspektverhältnis der Erhebungen auf.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben. Vorzugsweise werden Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Die Verwendung derartiger Partikel ist neu und Gegenstand einer gesonderten Patentanmeldung (internes Aktenzeichen: EM 010098).

- 30 Als Partikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im

Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, werden vorzugsweise solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige Polymeren aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die  
5 eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein. Es können aber auch hydrophobierte Partikel eingesetzt werden, die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie  
10 z. B. eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane.

Ebenso ist es im Rahmen der Erfindung möglich, dass die Partikel nach dem Verbinden mit dem Basismaterial A mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden. Auch in diesem  
15 Fall werden die Partikel vorzugsweise durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet.

Im Folgenden werden die bevorzugt eingesetzten Partikel näher erläutert.  
20

Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Silikate sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder pyrogene Silikate, Aerosile oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikel-  
25 systeme eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise das PTFE. Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert  
30 werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Diese, beispielsweise für Aeroperl 90/30, Sipernat



Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P. 25/20. Zur letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließender Temperung.

- 5 Als Lösemittel eignen sich prinzipiell alle Lösemittel für die jeweiligen Basismaterialien A. Eine Auflistung für Polymere findet sich beispielsweise in Polymer Handbook, Second Edition; J. Brandrup, E.H. Immergut; John Wiley & Sons Verlag, New York – London – Sydney – Toronto, 1975, im Kapitel IV, Solvents and Non-Solvents for Polymers.
- 10 Als Lösemittel kommen prinzipiell geeignete Verbindung aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung von einer oder mehrerer dieser Verbindungen in Frage, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol,
- 15 Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Monoethylenglykolether, Diethylenglykolether, Triethylenglykolether, Polyethylenglykolether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan,
- 20 Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlorphenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Benzol, Toluol oder Xylol oder geeignete Mischungen.

- Prinzipiell kann das verwendete Lösemittel bei Temperaturen von - 30 bis 300 °C eingesetzt
- 25 werden. Allgemein wird die Temperatur des Lösemittels durch seinen Siedepunkt und durch den Tg des Basismaterials A limitiert.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsart der Erfindung wird das Lösemittel, welches
- 30 die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf die Polymeroberfläche auf eine Temperatur von 25 bis 100 °C, vorzugsweise auf eine Temperatur von 50 bis 85 °C, erwärmt.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der textilen Flächegebilde zur Herstellung von Gegenständen mit einer selbstreinigenden und wasserabweisenden Oberfläche, insbesondere zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, wie z. B. für den Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motocrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken und Kabrio-Verdecke. Gegenstand ist ebenfalls die Verwendung zur Herstellung von Teppichen, Nähgarnen, Seilen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Bekleidungsstücken, Zelten, Dekor-Vorhängen, Bühnen-Vorhängen, Nähten.

10

Durch das folgende Beispiel wird die Erfindung näher erläutert.

#### 15 Anwendungsbeispiel 1:

Ein Polyestergewebe, Faserdurchmesser  $\varnothing$  20  $\mu$ m, wird in ein auf 50 °C erhitztes DMSO Bad mit einer 1 %igen Aeroperl 8200-Suspension gezogen. Die Verweildauer des Gewebes in der Lösung beträgt 10 Sekunden. Vor dem Aufrollen des Gewebes wird das Gewebe über eine Wärmequelle geführt, um ein Abdampfen des Lösungsmittels zu ermöglichen. Tabelle 1 gibt die am Gewebe gemessenen statischen Randwinkel vor und nach dem Aufbringen der Partikel wieder. Die Figuren Fig. 1 und Fig. 2 zeigen REM-Bilder eines unbehandelten Polyestergewebes. Die Figuren Fig. 3 und Fig. 4 zeigen REM-Bilder eines mit Aerosil R8200 behandelten Polyestergewebes.

20

	Randwinkel
Polyestergewebe	140
Polyestergewebe + Partikel	150-160

25

Tabelle 1: Statischer Randwinkel vor und nach dem Aufbringen der partikulären Systeme

**Patentansprüche:**

1. Textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche,  
5 aufgebaut aus  
A) mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial  
und  
B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und  
Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem  
10 Basismaterial A fest verbunden sind,  
erhalten durch Behandlung des Basismaterials A mit zumindest einem Lösemittel,  
welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest  
ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Basismaterials A fest verbunden werden.
- 15 2. Textile Flächengebilde gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel in dem Lösemittel suspendiert sind.
3. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass als textiles Basismaterial A Polymergewebe auf der Basis von Polycarbonaten,  
Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen,  
Polyestern, Polyethersulfonen oder Polyalkylenterephthalaten sowie deren Gemische oder  
Copolymere, enthalten sind.
- 25 4. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als textiles Basismaterial A natürliche Materialien aus Pflanzenteilen, ausgewählt  
aus Baumwolle, Kapok, Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Haarkleidern von Tieren, Seide, aus  
30 mineralischen Ursprung oder Mischgewebe aus natürlichen und künstlichen Materialien,  
enthalten sind.

5. Textile Flächegebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Lösemittel zumindest eine als Lösemittel für das entsprechende Basismaterial A geeignete Verbindung aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder Mischungen eingesetzt wird.

6. Textile Flächegebilde nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Lösemittel zumindest eine als Lösemittel für das entsprechende Basismaterial A geeignete Verbindung ausgewählt aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Monoethylenglykolether, Diethylenglykolether, Triethylenglykolether, Polyethylenglykolether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlorphenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Benzol, Toluol oder Xylol oder Mischungen eingesetzt wird.

7. Textile Flächegebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Lösemittel, welches die Partikel enthält, vor dem Aufbringen auf das Basismaterial A eine Temperatur von - 30 °C bis 300 °C, bevorzugt 25 bis 100 °C, aufweist.

8. Textile Flächegebilde nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Lösemittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf das

Basismaterial A auf eine Temperatur von 50 bis 85 °C erwärmt wird.

9. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen,  
enthalten sind.
10. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 30 µm aufweisen,  
enthalten sind.
11. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Ober-  
fläche aufweisen, enthalten sind.
12. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass Partikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kiesel-  
säuren, Pigmenten oder Polymeren, enthalten sind.
13. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 dass Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminium-  
oxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige  
Polymeren enthalten sind.
14. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

15. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung hydrophobe  
Eigenschaften aufweisen.
- 5
16. Textile Flächengebilde gemäß Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel vor oder nach dem Verbinden mit dem Basismaterial A mit hydrophoben  
Eigenschaften ausgestattet werden.
- 10
17. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe  
der Alkylsilane, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften  
ausgestattet werden.
- 15
18. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die einzelnen Partikel auf dem Basismaterial A Abstände von 0 – 10  
Partikeldurchmesser, insbesondere von 2 – 3 Partikeldurchmesser, aufweisen.
- 20
19. Textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche,  
aufgebaut aus  
A) mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial  
und  
25 B) einer künstlichen, zumindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen  
und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem  
Basismaterial A fest verbunden sind.
- 30 20. Verwendung der textilen Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19  
zur Herstellung von textilen Gegenständen mit einer selbstreinigenden und

wasserabweisenden Oberfläche.

21. Verwendung nach Anspruch 20 zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorrad sport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken und Kabrio-Verdecke.
22. Verwendung nach Anspruch 20 zur Herstellung von Teppichen, Nähgarnen, Seilen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Bekleidungsstücken, Zelten, Dekor-Vorhängen, Bühnen-Vorhängen, Nähten.

1/2

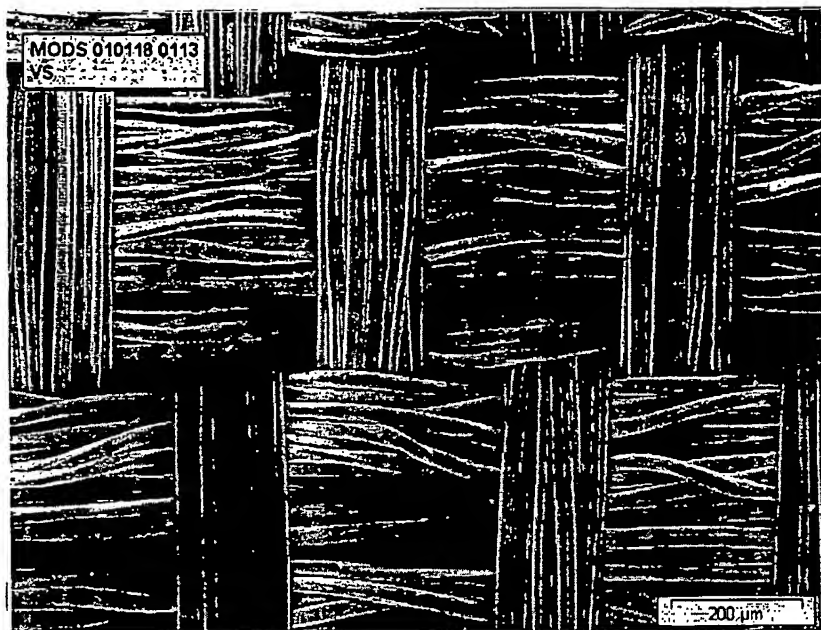


Fig. 1

5

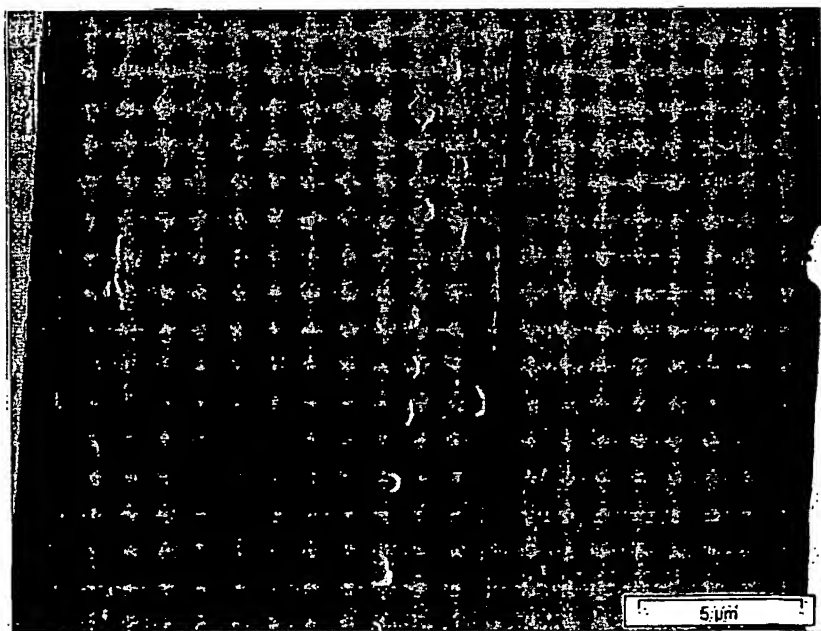


Fig. 2



2/2

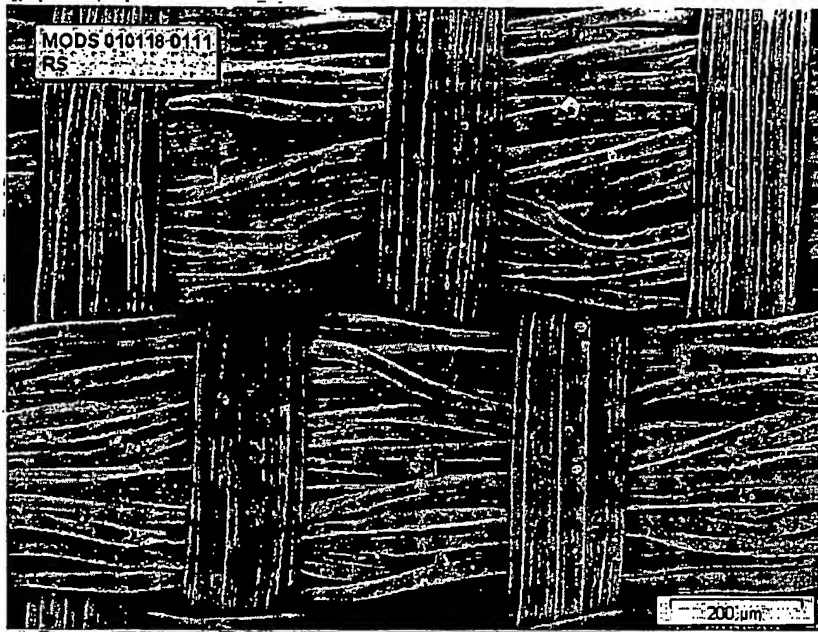


Fig. 3

5

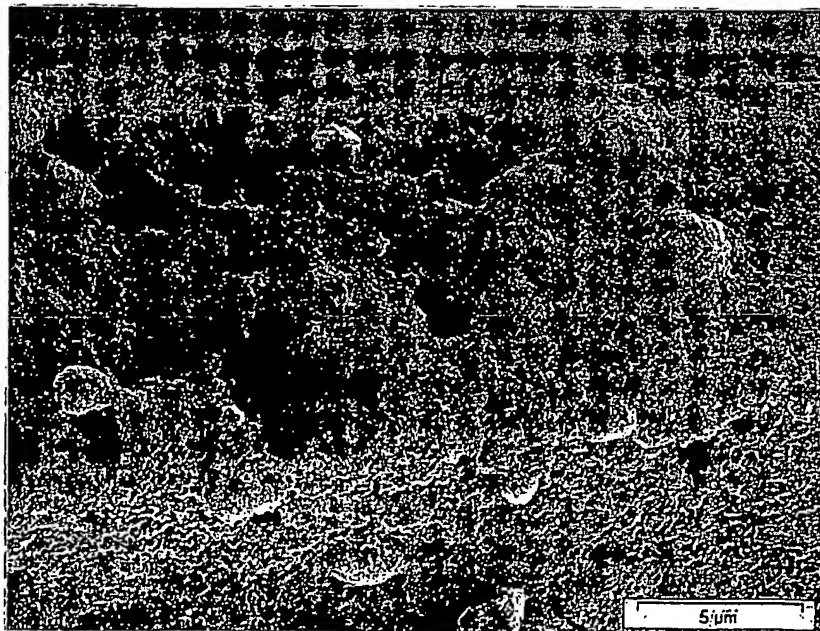


Fig. 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat Application No  
 PCT/EP 02/02013

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 D06M23/10 D06M11/79 D06M11/45 D06M15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 58410 A (BARTHLOTT WILHELM ; NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application page 3, line 3 - line 14 page 4, line 9 - line 15 page 5, line 15 - line 21 examples	1-7, 9-11, 14, 19-22
X	WO 97 28303 A (MINNESOTA MINING & MFG) 7 August 1997 (1997-08-07)  page 3, line 16 - line 23 page 4, line 5 - line 13 examples 16-18	1-4, 9-13, 19-22
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 2002

Date of mailing of the international search report

19/07/2002

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fiocco, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat: Application No

PCT/EP 02/02013

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 01 32820 A (GIES BIRGIT ;HENKEL KGAA (DE); LANGE ILONA (DE); WENDT HEIKE (DE);) 10 May 2001 (2001-05-10) page 2, line 15 - line 28 page 26, line 12 - line 13 table 1 -----	1,2, 9-14,19, 20
X,P	WO 01 96512 A (PROCTER & GAMBLE) 20 December 2001 (2001-12-20)  page 4, line 23 - line 24 page 7, line 28 -page 8, line 10 page 9, line 17 -page 10, line 32 page 21, line 6 - line 19 examples 2-15 -----	1,2,4-6, 9-14,19, 20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati Application No

PCT/EP 02/02013

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0058410	A	05-10-2000	AU 4106300 A	16-10-2000
			BG 105920 A	31-05-2002
			CN 1344297 T	10-04-2002
			CZ 20013361 A3	13-02-2002
			WO 0058410 A1	05-10-2000
			EP 1171529 A1	16-01-2002
			NO 20014618 A	25-09-2001
WO 9728303	A	07-08-1997	US 5908663 A	01-06-1999
			AU 711263 B2	07-10-1999
			AU 1523397 A	22-08-1997
			BR 9612471 A	13-07-1999
			CA 2242396 A1	07-08-1997
			DE 69620264 D1	02-05-2002
			EP 0934438 A1	11-08-1999
			JP 2000504379 T	11-04-2000
			WO 9728303 A1	07-08-1997
WO 0132820	A	10-05-2001	DE 19952383 A1	17-05-2001
			AU 1646401 A	14-05-2001
			WO 0132820 A1	10-05-2001
WO 0196512	A	20-12-2001	WO 0196516 A1	20-12-2001
			AU 5487900 A	24-12-2001
			AU 6840301 A	24-12-2001
			AU 6840401 A	24-12-2001
			WO 0196511 A2	20-12-2001
			WO 0196512 A2	20-12-2001
			US 2002028288 A1	07-03-2002
			US 2002045010 A1	18-04-2002

Internati	Is Aktenzeichen
-----------	-----------------

PCT/EP 02/02013

#### A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06M23/10 D06M11/79 D06M11/45 D06M15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHED AREAS

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK-7 D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 00 58410 A (BARTHLOTT WILHELM ; NEINHUIS CHRISTOPH (DE))            5. Oktober 2000 (2000-10-05)            in der Anmeldung erwähnt            Seite 3, Zeile 3 - Zeile 14            Seite 4, Zeile 9 - Zeile 15            Seite 5, Zeile 15 - Zeile 21            Beispiele</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1-7,            9-11, 14,            19-22</p>
X	<p>WO 97 28303 A (MINNESOTA MINING &amp; MFG)            7. August 1997 (1997-08-07)</p> <p>Seite 3, Zeile 16 - Zeile 23            Seite 4, Zeile 5 - Zeile 13            Beispiele 16-18</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	<p>1-4,            9-13,            19-22</p>

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

**Y** Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

**\*A\*** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgedr.)

- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T) Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

**\*Y\*** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**Datum des Abschlusses der internationalen Recherche**

10. Juli 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fiocco, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 01 32820 A (GIES BIRGIT ;HENKEL KGAA (DE); LANGE ILONA (DE); WENDT HEIKE (DE);) 10. Mai 2001 (2001-05-10) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 28 Seite 26, Zeile 12 - Zeile 13 Tabelle 1 ----	1,2, 9-14,19, 20
X,P	WO 01 96512 A (PROCTER & GAMBLE) 20. Dezember 2001 (2001-12-20)  Seite 4, Zeile 23 - Zeile 24 Seite 7, Zeile 28 -Seite 8, Zeile 10 Seite 9, Zeile 17 -Seite 10, Zeile 32 Seite 21, Zeile 6 - Zeile 19 Beispiele 2-15 -----	1,2,4-6, 9-14,19, 20

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 02/02013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0058410 A	05-10-2000	AU 4106300 A	16-10-2000
		BG 105920 A	31-05-2002
		CN 1344297 T	10-04-2002
		CZ 20013361 A3	13-02-2002
		WO 0058410 A1	05-10-2000
		EP 1171529 A1	16-01-2002
		NO 20014618 A	25-09-2001
WO 9728303 A	07-08-1997	US 5908663 A	01-06-1999
		AU 711263 B2	07-10-1999
		AU 1523397 A	22-08-1997
		BR 9612471 A	13-07-1999
		CA 2242396 A1	07-08-1997
		DE 69620264 D1	02-05-2002
		EP 0934438 A1	11-08-1999
		JP 2000504379 T	11-04-2000
		WO 9728303 A1	07-08-1997
WO 0132820 A	10-05-2001	DE 19952383 A1	17-05-2001
		AU 1646401 A	14-05-2001
		WO 0132820 A1	10-05-2001
WO 0196512 A	20-12-2001	WO 0196516 A1	20-12-2001
		AU 5487900 A	24-12-2001
		AU 6840301 A	24-12-2001
		AU 6840401 A	24-12-2001
		WO 0196511 A2	20-12-2001
		WO 0196512 A2	20-12-2001
		US 2002028288 A1	07-03-2002
		US 2002045010 A1	18-04-2002

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**